

09/423974

514 Rec'd PCT/PTO 1.7 NOV 1999

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009866348

WPI Acc No: 94-146221/199418

XRAM Acc No: C94-066826

Water in oil emulsions for cosmetics etc. - contg. a fluoro hydrocarbon continuous phase and water with a silicone surfactant

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: ARNAUD P; MELLUL M; AMAUD P

Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
<u>EP 595683</u>	A1	19940504	EP 93402555	A	19931018	A61K-007/00	199418 B
FR 2696931	A1	19940422	FR 9212608	A	19921021	A61K-007/48	199419
CA 2108912	A	19940422	CA 2108912	A	19931021	B01J-013/00	199427
JP 6233928	A	19940823	JP 93262233	A	19931020	B01J-013/00	199438
EP 595683	B1	19970507	EP 93402555	A	19931018	A61K-007/00	199723
DE 69310477	E	19970612	DE 610477	A	19931018	A61K-007/00	199729
			EP 93402555	A	19931018		
ES 2101266	T3	19970701	EP 93402555	A	19931018	A61K-007/00	199736
US 5851539	A	19981222	US 93139163	A	19931021	A61K-007/00	199907
			US 96736491	A	19961024		

Priority Applications (No Type Date): FR 9212608 A 19921021

Cited Patents: EP 158996; EP 296661; EP 390206; EP 422984; EP 494412; EP 51526; FR 2450105; GB 2087882; US 3993744; WO 8806434; WO 9311103

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

EP 595683 A1 F 28

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE

FR 2696931 A1 39

CA 2108912 A F

JP 6233928 A 18

EP 595683 B1 F 36

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE

DE 69310477 E Based on EP 595683

ES 2101266 T3 Based on EP 595683

US 5851539 A Cont of US 93139163

Abstract (Basic): EP 595683 A

Water-in-oil emulsions in which the aq. phase is emulsified using a silicone surfactant, and the continuous phase is a fluoro hydrocarbon are new.

USE/ADVANTAGE - Cosmetic and dermatological formulations, such as skin and hair creams, sunscreens, coloured foundations, lipsticks, mascara, and make up. These emulsions have a pleasant feel, being non-greasy, they are easy to apply, and give a very thin coating which is gentle and uniform.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 595683 B

Emulsion of the W/O type, characterised in that it contains an aqueous phase emulsified by means of a silicone surfactant, in a continuous phase containing at least one fluorohydrocarbon.

Dwg.0/0

Title Terms: WATER; OIL; EMULSION; COSMETIC; CONTAIN; FLUORO; HYDROCARBON;

CONTINUOUS; PHASE; WATER; SILICONE; SURFACTANT

Derwent Class: A26; A96; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/00; A61K-007/48; B01J-013/00

International Patent Class (Additional): A61K-007/021; A61K-007/06;

A61K-007/42; A61K-009/107; B01F-003/08; B01F-017/42; B01F-017/54;

B01F-017/84; C08L-083/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E; A06-A00E3; A12-V04; A12-W12C; D08-B01; D08-B03; D09-E; E05-E02B; E05-G08; E05-G09D; E10-A08A; E10-A08C; E10-B04A2; E10-B04E; E10-H04A1; E10-H04A3

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* M781 M903 Q130 Q254 R022 9418-B2401-U

\*02\* C216 C316 G010 G020 G021 G040 G100 G221 H4 H401 H481 H541 H581

H582

H583 H594 H598 H599 H6 H601 H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H689

H8 K442 K499 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222

M223

M224 M225 M226 M231 M232 M233 M271 M272 M280 M281 M311 M312 M313

M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343

M344 M362 M373 M383 M391 M392 M414 M416 M510 M520 M530 M531 M540

M620 M781 M903 M904 Q130 Q254 R022 9418-B2402-U

\*03\* C216 C316 G010 G100 H4 H401 H402 H481 H482 H581 H598 H6 H608 H609

H681 H682 H683 H684 H685 H689 H8 J011 J271 K442 M210 M211 M262 M280

M281 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M331 M332 M333 M334 M342

M343 M344 M362 M373 M383 M391 M414 M416 M510 M520 M530 M531 M540

M620 M781 M903 M904 Q130 Q254 R022 9418-B2403-U

\*04\* G010 G011 G013 G100 H4 H401 H402 H441 H481 H5 H541 H581 H582 H598

H6

H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H689 H7 H723 H8 J011 J271 M210

M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226

M231 M232 M233 M240 M271 M272 M280 M281 M313 M314 M315 M316 M321

M322 M331 M332 M333 M334 M343 M344 M362 M381 M383 M391 M414 M416

M510 M520 M530 M531 M540 M781 M903 M904 Q130 Q254 R022 9418-B2404-U  
\*05\* H6 H601 H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H689 H7 H721 J0 J011 J2  
J271 M225 M231 M262 M281 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332  
M333 M334 M344 M362 M391 M416 M781 M903 M904 Q130 Q254 R022  
9418-B2405-U  
\*06\* H6 H601 H609 H684 H685 H689 H7 H721 M280 M315 M316 M321 M331 M332  
M344 M363 M391 M416 M781 M903 M904 Q130 Q254 R022 9418-B2406-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 017; D01 D11 D10 D50 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93  
D94 F86; D11 D10 D50 D82; D11 D10 D50 D83; H0022 H0011; H0033 H0011  
; H0077 H0044 H0011; P1445-R F81; P0975 P0964 F34; P0975 P0964 F34;  
M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2777

\*002\* 017; D11 D10 D50 D82; D11 D10 D50 D83; H0022 H0011; H0033 H0011;  
H0077 H0044 H0011; P1456 P1445 F81 F86; P0975 P0964 F34; P0975  
P0964 F34; M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2777

\*003\* 017; D01 D11 D10 D50 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93  
D94 F86; D01 D11 D10 D50 D18-R D63 F27 F26 F34 F41 F86; D11 D10 D50  
D82; D11 D10 D50 D83; H0033 H0011; H0077 H0044 H0011; P1445-R F81;  
P1445-R F81; P1456 P1445 F81 F86; P0975 P0964 F34; P0975 P0964 F34;  
M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2777

\*004\* 017; ND01; B9999 B5094 B4977 B4740; Q9999 Q9176 Q9165; Q9999 Q9110

\*005\* 017; Si 4A; H0157

Generic Compound Numbers: 9418-B2401-U; 9418-B2402-U; 9418-B2403-U;  
9418-B2404-U; 9418-B2405-U; 9418-B2406-U



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Numéro de publication : **0 595 683 A1**

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt : **93402555.2**

51 Int. Cl.<sup>5</sup> : **A61K 7/00, A61K 7/48,**  
**A61K 7/06**

22 Date de dépôt : **18.10.93**

30 Priorité : **21.10.92 FR 9212608**

72 Inventeur : **Mellul, Myriam**  
**17, allée du Parc de la Bièvre**  
**F-94240 L'Hay-les-Roses (FR)**  
Inventeur : **Arnaud, Pascal**  
**43 avenue du Général Pierre Billotte**  
**F-94000 Créteil (FR)**

43 Date de publication de la demande :  
**04.05.94 Bulletin 94/18**

74 Mandataire : **Casalonga, Axel**  
**BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE**  
**Morassistrasse 8**  
**D-80469 München (DE)**

84 Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT**  
**SE**

71 Demandeur : **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris (FR)**

54 Emulsions eau dans l'huile à phase continue fluorohydrocarbonée et utilisation de certains tensioactifs siliconés pour leur préparation.

57 La présente invention concerne une émulsion du type E/H, caractérisée en ce qu'elle comporte une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensioactif siliconé, dans une phase continue comportant au moins un fluorohydrocarbure.  
Elle concerne également l'utilisation de certains tensioactifs siliconés pour la préparation de telles émulsions.

EP 0 595 683 A1

La présente invention concerne des émulsions comportant une phase aqueuse dans une phase continue fluorohydrocarbonée, leurs préparations ainsi que leurs utilisations dans les domaines de la cosmétique et de la dermatologie.

5 Dans le domaine cosmétique notamment, les émulsions eau dans huile E/H sont couramment utilisées car elles permettent de former à la surface de la peau un film qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures. Compte-tenu des exigences des consommateurs vis-à-vis de ce type d'émulsions qui doivent avoir en même temps une bonne qualité cosmétique qui se traduit en terme d'aspect, de texture et de facilité d'application, de bonnes propriétés protectrices, une bonne conservation de l'efficacité dans le temps (tenue cosmétique) qui supposent de la part du film un pouvoir hydrofuge important, ainsi qu'une bonne résistance à la sueur et au sébum, il est très avantageux de pouvoir obtenir des émulsions présentant toutes ces propriétés sans présenter les inconvénients des émulsions E/H classiques.

10 En effet, les émulsions E/H, préparées à partir d'huiles hydrocarbonées classiques ou d'huiles siliconées présentent généralement l'inconvénient d'une texture lourde, grasse et/ou collante et une faible tenue cosmétique.

15 Ainsi, lorsqu'on utilise des huiles de silicone dans la phase continue, si la cosméticité est améliorée, la résistance au sébum reste faible.

20 Par ailleurs, pour les huiles classiques mentionnées ci-dessus, la substitution d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor entraîne un renforcement des propriétés hydrophobes, filmogènes et lubrifiantes ainsi qu'une certaine lipophobie. La présence d'atome de fluor était aussi connue pour induire une diminution des propriétés de solubilité dans les matières premières usuelles en cosmétique.

25 Pour préparer des émulsions E/H, on a donc déjà proposé, pour la phase continue, différents types d'huiles fluorées et notamment les huiles perfluorées où tous les atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de fluor, comme les perfluoropolyéthers et les perfluoroalcanes, les silicones fluorées où une fraction des groupements alkyles portés par le squelette siliconé est fluorée. Cependant aucun de ces types d'huile fluorée n'a pu jusqu'à présent mener à des émulsions convenables.

30 Ainsi, une première possibilité de formulation des huiles perfluorées dans les systèmes E/H consiste à les disperser, soit dans les émulsions E/H classiques comme le décrivent les brevets EP 196.904 et EP 358.528, soit dans des émulsions siliconées comme le revendique le brevet FR 2 653 125. Cependant leur insolubilité totale (mis à part dans certains solvants fluorés) peut conduire à des distributions non homogènes de ces huiles dans les préparations, entraînant une diminution des performances des produits.

35 Par ailleurs, leur émulsification sous la forme d'un système E/H perfluorées par des tensioactifs hydrocarbonés conduit le plus souvent à des émulsions très instables, sauf cas particuliers où l'huile fluorée est un chlorofluorocarbure de bas point d'ébullition comme le décrivent les brevets US 3502586 et JP 61-108699 et à condition que la teneur en eau reste faible.

40 Ces deux derniers brevets ne concernent pas, en outre, le domaine des cosmétiques. Les tensioactifs fluorés permettent par contre d'obtenir des émulsions et des microémulsions du type E/H perfluorées stables comme le décrivent les brevets FR 2184786, EP 250766 et EP 315841 et FR 2630347, mais l'utilisation de ce type de tensioactifs reste limitée en cosmétique.

45 En ce qui concerne les silicones fluorées, elles ont aussi été proposées pour la préparation d'émulsions E/H siliconées fluorées comme cela est décrit dans les brevets JP 2-298338 et JP 2-295912. Mais, comme dans le cas des huiles perfluorées, la présence de groupements fluorés sur le squelette siliconé induit une diminution importante des propriétés de solubilité avec les composés cosmétiques conventionnels.

Contrairement aux deux classes d'huiles précédentes, les fluorohydrocarbures présentent l'avantage d'être compatibles avec les matières premières couramment utilisées en cosmétique, en particulier les huiles hydrocarbonées et les huiles siliconées.

50 Compte-tenu de cette compatibilité, il s'est avéré très intéressant de pouvoir émulsifier les fluorohydrocarbures pour obtenir des systèmes E/H qui répondraient à tous les critères évoqués ci-dessus tout en étant faciles à formuler.

La demanderesse a maintenant pu réaliser des émulsions E/H dans lesquelles la phase aqueuse est émulsionnée dans une phase continue constituée d'au moins un fluorohydrocarbure. La phase aqueuse est émulsionnée à l'aide d'un tensioactif siliconé.

55 Ainsi la présente invention concerne une émulsion du type E/H constituée par une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensioactif siliconé, dans une phase continue comportant un fluorohydrocarbure.

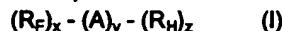
Le terme fluorohydrocarbure désigne des composés dont la structure chimique comporte un squelette carboné dont certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.

Pour les fluorohydrocarbures, on définit le taux de substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, sous la forme du rapport : nombre d'atomes de fluor/(nombre d'atomes de fluor + nombre d'atomes d'hydrogène) où seuls les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du squelette sont pris en compte.

Les fluorohydrocarbures ou huiles fluorohydrocarbonées de l'invention comportent au moins un groupement hydrocarboné dans la molécule.

5 Selon l'invention, en utilisant des tensioactifs siliconés, il est possible d'émulsionner des huiles fluorohydrocarbonées et d'obtenir des émulsions stables avec des huiles fluorohydrocarbonées dont le taux d'atomes de fluor peut être quelconque.

Les fluorohydrocarbures de l'invention ont pour formule la formule I suivante :



dans laquelle :

x représente 1, 2 ou 3,

10 y représente 0 ou 1,

z représente 0, 1, 2 ou 3,

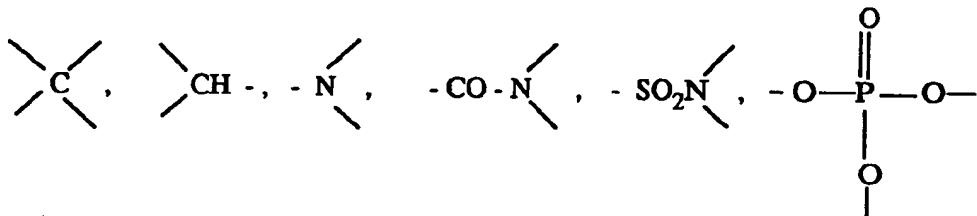
à la condition que y et z ne soient pas simultanément 0, et que lorsque z est 0, x est 2 ou 3,

15  $R_F$  représente un radical fluoré aliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou être interrompue par des atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre, ou trivalents tels que l'azote et/ou substituée par des atomes d'hydrogène ou d'autres atomes d'halogène, à la condition que, pour deux atomes de carbone du squelette, ne soit pas présent plus d'un de ces substituants autres que le fluor,

20  $R_H$  représente un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou interrompue par un ou plusieurs atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre ou par un ou plusieurs atomes trivalents comme l'azote,

A représente un radical di, tri ou quadrivalent tel que

25



30

les structures cycliques, aliphatiques ou aromatiques ou les insaturations éthyléniques.

Par fonctionnalisé, on entend selon l'invention, une substitution du squelette, intercalaire, terminale ou pendante, par au moins un groupement organique fonctionnel comme une fonction alcool, thiol, acide, carboxyle, sulfoxyde, ester, amide, amine, phosphate, éthylénique, acéthylénique, et énamine ou sulfonamide.

35 Par insaturation éthylénique, on entend par exemple

40



ou -CH=CH-.

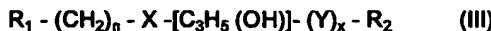
45 De préférence,  $R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$ , un radical aryle en  $C_6-C_{10}$  ou un radical aralkyle en  $C_7-C_{15}$ .

De préférence,  $R_F$  représente un radical perfluoroalkyle ayant de 4 à 22 atomes de carbone.

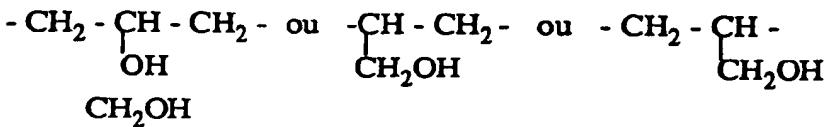
Selon l'invention, les fluorohydrocarbures utilisés ont de préférence un taux de substitution compris entre 0,5 et 95 %. De façon préférée, ce taux est supérieur à 10 % et inférieur à 80 %.

50 A titre illustratif, on peut citer les composés possédant des groupes perfluorocarbures et des groupes hydrocarbures, le nombre total de carbone étant compris entre 10 et 30, le nombre d'atomes de carbone des groupes hydrocarbures étant égal ou supérieur à deux fois le nombre d'atomes de carbone des groupes perfluorocarbures, tels qu'ils sont décrits dans le document JP 63-002916.

55 De même, à titre illustratif, on peut citer les fluorohydrocarbures dont la structure générale est définie par la formule (III).



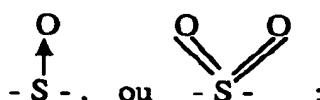
où  $C_3H_5(OH)$  représent :



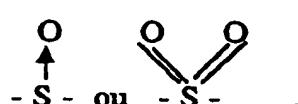
R<sub>1</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

10      R<sub>2</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou un mélange de radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>.

X et Y, identiques ou différents, représentent : -O-, -S-,



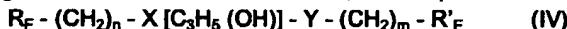
sous réserve que X et Y ne représentent pas simultanément



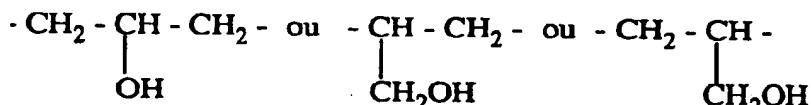
25      n est compris entre 0 et 4, et  
x représente 0 ou 1.

Ces composés utilisés selon l'invention sont décrits dans FR-A-WO 93/11103 et EP-A-166.696.

Par ailleurs, on peut également utiliser, selon l'invention, les composés de formule (IV):



30      dans laquelle C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH) représente les structures :



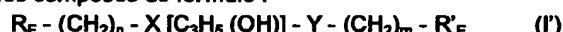
R<sub>F</sub> et R'<sub>F</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;

40      m et n, identiques ou différents, représentent 0, 1, 2, 3 ou 4;

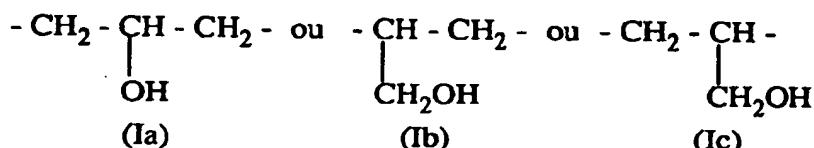
X et Y, identiques, sont -O- ou -S-.

Ces composés sont décrits dans DE-2.702.607, JP 89-193.236, JP 92-275.268 et US-3.893.984.

On peut utiliser aussi les composés de formule :



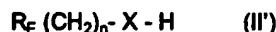
45      dans laquelle C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH) représente les structures :



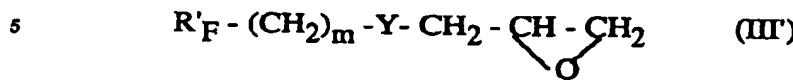
R<sub>F</sub> et R'<sub>F</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;

m et n, identiques ou différents, représentent 0, 1, 2, 3 ou 4 et X est O et Y est S ou X est S et Y est O.

Les composés de formule (I') peuvent être préparés en mettant en oeuvre la réaction d'un composé fluoré à hydrogène acide de formule (II'):



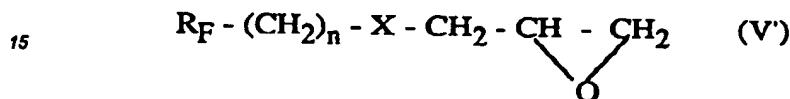
avec un époxyde de formule (III'):



ou la réaction d'un composé fluoré à hydrogène acide de formule (IV'):

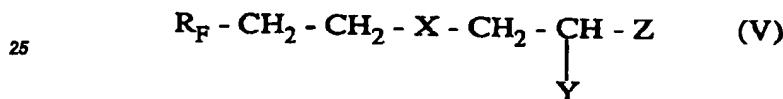


avec un époxyde fluoré de formule (V'):



en présence d'un composé basique ou acide jouant le rôle de réactif ou de catalyseur. Les composés sont décrits dans FR 9306605.

20 On peut aussi utiliser, selon l'invention, les composés décrits dans le document US-3.952.066, de formule:



où Y est OH, et

30 Z est



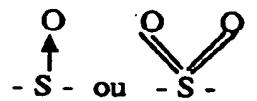
35

$CH_3$ , -  $CH_2OH$ ,  $CH_2OCOCH_3$

ou bien Y est -  $CH_2OH$  et Z est  $O-COCH_3$

X représente - O -, - S -,

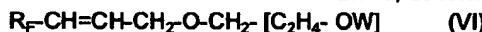
40



45 et

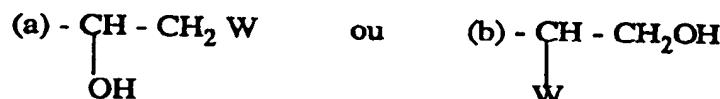
$R_F$  représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en  $C_4-C_{20}$ , ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en  $C_4-C_{20}$ ;

ou bien les composés décrits dans le document DE 2.052.579, de formule :

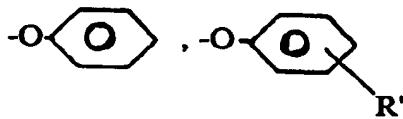


50 où

$C_2H_4OH$  désigne:



W désignant: -OR, -SR, -COOR,



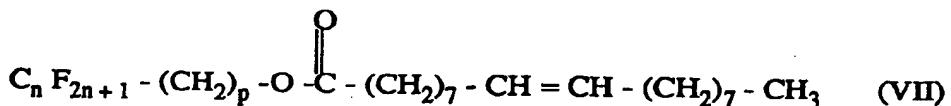
5

R désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifié,  
R' désigne -CH<sub>3</sub> ou -OH, en position ortho ou para, et

10 R<sub>F</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ou un mélange de radicaux alkyls le perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

Par ailleurs, on peut citer, à titre d'exemple, les produits vendus sous la dénomination de NOFABLE FO par la Société NIPPON OIL & Co, ayant la formule suivante :

15



20 dans laquelle n est un nombre entier égal à 6 ou 8 et p est 1 ou 2.

En plus de l'un ou de plusieurs fluorohydrocarbures, la phase grasse continue peut, selon l'invention, contenir d'autres composés usuellement utilisés dans le domaine cosmétique. Il peut s'agir de composés actifs mais aussi de composés usuellement utilisés à titre d'excipient.

25 L'ensemble de ces additifs, selon l'invention, n'excède de préférence pas 50 % en poids par rapport au poids de la phase continue grasse.

On peut citer comme additif, les huiles et cires hydrocarbonées suivantes :

- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline et les huiles minérales ayant un point d'ébullition compris entre 310 et 410°C,

- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,

30 - les huiles végétales telles que l'huile d'amande douce, l'huile de sésame, l'huile de calophyllum, l'huile de palme, l'huile d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de ricin, les huiles de germes de céréales telles que l'huile de germes de blé,

35 - les esters de synthèse tels que l'huile de Purcelin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylène glycol, l'adipate de diisopropyle,

- les alcools organiques tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique, l'alcool linolénique, l'alcool isostéarylque, l'octyl dodécanol,

- les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle,

40 - les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que celui de cétyle,

- les cires minérales telles que les cires microcristallines, la paraffine, la vaseline, la cérésine,

- les cires fossiles telles que l'ozokérite, la cire de montan,

45 - les cires d'origine animale telles que la cire d'abeilles, le spermaceti, la cire de lanoline, les dérivés issus de la lanoline tels que les alcools de lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline hydroxylée, la lanoline acétylée, les acides gras de la lanoline, l'alcool de lanoline acétylée,

- les cires d'origine végétale telles que la cire de candellila, la cire de Carnauba, la cire du Japon, le beurre de cacao,

- les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène,

50 - les huiles hydrogénées concrètes à 25°C telles que l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de palme hydrogénée, le suif hydrogéné, l'huile de coco hydrogénée,

- les esters gras concrets à 25°C tels que le monomyristate de propylène glycol, le myristate de myristyle,

55 - parmi les cires, on peut également citer : l'alcool cétylique, l'alcool stéarylque, les mono-, di- et triglycérides concrets à 25°C, le monoéthanolamide stéarique, la colophane et ses dérivés tels que les abietates de glycol et de glycérol, les sucro-glycérides et les oléates, myristates, lanolates, stéarates et dihydroxystéarates de calcium, magnésium, zinc et aluminium.

On peut également citer les composés siliconés suivants : les diméthylpolysiloxanes cycliques, les diméthylpolysiloxanes de faible et/ou de haute viscosité, les gommes de silicone, des organopolysiloxanes comme

les phénylméthylpolysiloxanes et les phényltriméthylsiloxypolysiloxanes, les alkylméthylpolysiloxanes, les alcoxyméthylpolysiloxanes, des silicones comportant des groupements fonctionnels comme les fonctions alcool ou amine ou thiol.

Par ailleurs on peut également citer les huiles perfluorées suivantes :

5 les huiles appartenant au groupe des perfluoroalcanes, des perfluorocycloalcanes, des perfluoropolycycloalcanes et des perfluoro (alkylcycloalcanes), mais aussi celles appartenant au groupe des hydrocarbures perfluorés aromatiques ou encore ceux appartenant au groupe des hydrocarbures perfluorés contenant au moins un hétéroatome comme les amines tertiaires, les composés hétérocycliques saturés ou enfin les perfluoropolyléthers,

10 On peut également incorporer à la phase grasse continue les gélifiants huileux comme par exemple :  
 - les esters métalliques tels que le stéarate de polyoxyaluminium, ou l'hydroxystéarate d'aluminium et de magnésium,

- les esters d'acides gras et de glycol et les triglycérides,

- les mélanges d'alcools gras,

15 - les dérivés de cholestérol notamment l'hydroxycholestérol,  
 - des minéraux argileux gonflants avec les huiles appartenant au groupe des montmorillonites.

La phase grasse continue peut en outre contenir des filtres, des vitamines, des hormones, des antioxydants, des conservateurs, des colorants, des parfums et tout additif lipophile habituellement utilisé en cosmétique.

20 En ce qui concerne la phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention, celle-ci représente 10 à 90 % en poids de la formule totale de l'émulsion.

La phase aqueuse peut contenir outre l'eau, un certain nombre d'autres constituants hydrosolubles souvent utilisés dans le domaine cosmétique, tels que :

25 . des polyols comme le propyléneglycol, le butylène 1,3-glycol, le glycérol et le polyglycérol, le sorbitol, le glucose ou encore la saccharose, dans des proportions ne dépassant pas 80% en poids par rapport à la phase aqueuse.

. des gélifiants aqueux comme :

- les polysaccharides tels que les dérivés cellulosiques (carboxy méthylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose, ...) et aussi la gomme de xanthane ou de caroube.

30 - les protéines tels que la kératine sulfonique, le collagène ou l'élastine.

- les silicates tels que le silicate d'aluminium et de magnésium.

- les dérivés acryliques tels que les carbomers et le polyacrylate de glycérol.

- les polyéthyléneglycols.

. des actifs tels que le hyaluronate de sodium, le sel de sodium de l'acide pyroglutamique, le gluconate de magnésium, des oligo-éléments et des dérivés biologiques, le polyméthacrylate de glycéryle.

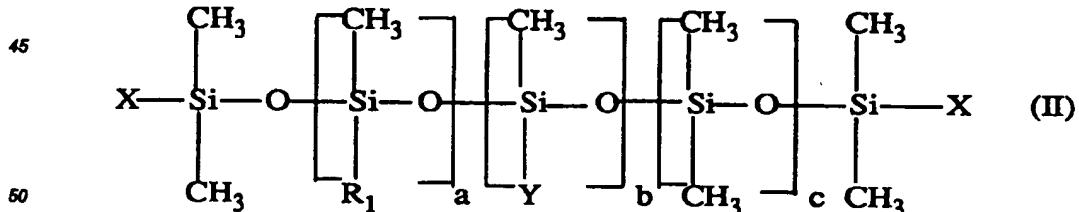
. des sels tels que le sulfate de magnésium ou le chlorure de sodium

. des minéraux argileux gonflant en milieu aqueux comme la saponite, l'hectorite ou encore la smectite.

. des acides aminés.

. des colorants.

40 Selon l'invention, la phase aqueuse est émulsionnée avec un tensio-actif siliconé de formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

X représente  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_p-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{R}_2$

55 Y représente  $(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{R}_2$

$\text{R}_1$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_2\text{C}_{18}$

$\text{R}_2$  représente H, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{C}_6$ , un radical aryle ou un radical acétyle,

$p = 1$  à 5

m = 0 à 50

n = 0 à 30, m et n n'étant pas simultanément 0

a = 0 à 100

b = 1 à 50

5 c = 0 à 300.

De préférence, dans cette formule (II), a et c ne sont pas simultanément nuls.

De tels tensioactifs sont des produits commerciaux et on peut citer à titre d'exemple, parmi les alkyldiméthicones copolymers, c'est-à-dire les composés où a n'est pas nul, les composés vendus sous les dénominations :

10 - "ABIL WS 08", "ABIL WE 09", "ABIL EM 90" par la Société GOLDSCHMIDT,

- "Q2 5200" par la Société DOW CORNING, et

- "218-1138" par la Société GENERAL ELECTRIC.

Parmi les diméthicones copolymers, c'est-à-dire les composés pour lesquels a est nul, on peut citer notamment les composés vendus sous les dénominations :

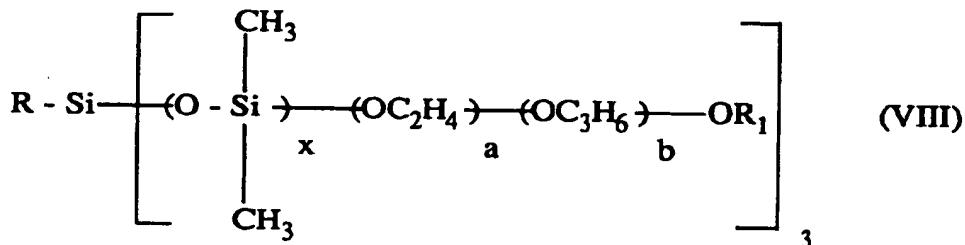
15 - "KF 6015", "KF 6017", "X 224013" par la Société SHIN ETSU CHEMICAL,

- "SLM 55033" par la Société WACKER, et

- "Q2 - 3225 C" par la Société DOW CORNING.

A titre d'exemple, également, on peut citer les tensio-actifs siliconés de formule (VIII) suivante :

20



30

où R et R<sub>1</sub> sont des groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>,

a et b ont une valeur comprise entre 0 et 200,

a et b n'étant pas simultanément nuls et

x a une valeur comprise entre 1 et 100.

De préférence, a et b ont une valeur comprise entre 0 et 50.

35

Parmi les composés de ce type, on peut citer les composés commercialisés par la Société UNION CARBIDE sous les dénominations "SILWET L-720" et "SILWET L-722".

Selon l'invention, ces tensioactifs siliconés sont utilisés dans des proportions comprises entre 0, 5 et 40 % en poids par rapport au poids de l'émulsion. De préférence, ces proportions sont comprises entre 2 et 10 % en poids.

40

Lorsque l'on utilise les diméthicones copolymers, on les utilise de préférence en association avec au moins un tensioactif hydrocarboné dont le HLB (hydrophilic lipophilic balance) est inférieur à 7. Dans ce cas, le tensioactif hydrocarboné est employé dans des proportions variant de 0 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

45

A titre d'exemple, parmi les tensioactifs hydrocarbonés usuels, on peut citer les sels métalliques d'acides gras tel que le lanolate de magnésium, les esters d'acide gras et du glycérol, du polyglycérol ou encore du sorbitol tels que le monoglycéride d'acide oléique, le diisostéarate de polyglycérol ou le monoisostéarate de sorbitan, et les esters de sucre tel que le distéarate de saccharose.

50

Par ailleurs, les émulsions de l'invention peuvent contenir des produits pulvérulents, dans des proportions comprises entre 0 et 95 % en poids par rapport au poids de l'émulsion. A titre d'exemple, parmi les produits pulvérulents d'origine naturelle ou synthétique, on peut citer des poudres végétales telles que l'amidon de maïs, de froment ou de riz, des poudres minérales telles que le talc, le kaolin, le mica, la silice, les silicates, l'alumine, les zéolites, l'hydroxyapatite, la séricite, le dioxyde de titane, les micaftanites, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, les oxydes de fer, le violet de manganèse, l'oxyde de chrome, le bleu d'outremer et l'oxychlorure de bismuth ou encore le nitrate de bore, des poudres métalliques telles que la poudre d'aluminium, des poudres organiques telles que les poudres de nylon, les poudres de polyamide, les poudres de polyester, les poudres de cellulose, les poudres de polyéthylène, les poudres de polypropylène, les poudres de polystyrène, et les poudres de polytét氟oroéthylène, et des pigments organométalliques associant le zirconium, le baryum ou l'aluminium à des colorants organiques.

Ces produits pulvérulents cités peuvent être éventuellement enrobés par des sels métalliques d'acides gras, des acides aminés, de la lécithine, du collagène, du polyéthylène, des composés siliconés, des composés fluorés, des composés fluorosiliconés ou tout autre enrobage usuel.

5 Pour préparer les émulsions de l'invention, on suit un mode opératoire usuel et similaire à celui des émulsions E/H classiques ou siliconées.

Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation des tensio-actifs siliconés de formule (II) ou (VIII) pour la préparation des émulsions selon l'invention.

10 Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de préparation d'une émulsion du type E/H comportant une phase aqueuse émulsionnée par un tensioactif siliconé, dans une phase grasse continue comportant au moins un fluorohydrocarbure, caractérisé en ce que le tensioactif est solubilisé ou dispersé dans la phase grasse, et la phase aqueuse est incorporée au mélange sous agitation.

15 Les fluorohydrocarbures de l'invention peuvent se présenter, à l'état pur, sous différents aspects physiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent être liquides, pâteux ou encore solides. Pour préparer l'émulsion, les différents constituants de la phase grasse sont pesés ensemble ou séparément. Ils sont alors portés à une température où ils se trouvent tous à l'état liquide ou solubilisé et alors mélangés.

Par ailleurs, le ou les tensioactifs sont alors solubilisés ou dispersés à chaud dans la phase grasse.

Lorsque des produits pulvérulents sont prévus dans la phase grasse, ils sont alors incorporés dans celle-ci.

20 La phase aqueuse est incorporée, sous agitation vigoureuse à la phase grasse et l'émulsion peut alors être ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante, de préférence progressivement et en conservant l'agitation.

25 Les émulsions obtenues, à température ambiante, peuvent se présenter sous différents aspects physiques. L'aspect physique des émulsions obtenues est lié à la nature des constituants présents dans chacune des phases, phase aqueuse et phase continue grasse ainsi qu'à la proportion respective d'une phase par rapport à l'autre.

Les émulsions ainsi obtenues sont stables pendant plusieurs mois dans une large gamme de températures comprises entre -4 et + 45°C et résistent à l'épreuve de centrifugation de 4.000 tours/mn pendant une heure.

30 Par ailleurs, en plus du fait signalé ci-dessus, que des émulsions peuvent être préparées pour une très large gamme de la valeur du taux de substitution, il est apparu que des émulsions selon l'invention peuvent être préparées pour de larges gammes de teneur en eau de l'émulsion.

Ainsi, de manière similaire aux émulsions où la phase continue est hydrocarbonée ou siliconée, il est possible d'obtenir des émulsions de viscosité très différentes allant du très fluide à l'état solide en jouant sur le pourcentage de la phase aqueuse et/ou en choisissant des constituants gélifiant ou structurant dans chacune des phases.

35 Pour la réalisation de l'émulsion du type E/H, la phase continue comportant le fluorohydrocarbure ne doit pas être miscible avec la phase aqueuse. Ainsi, le fluorohydrocarbure ne doit pas être hydrosoluble.

De même, l'ajustement des indices de réfraction entre la phase grasse et la phase aqueuse par addition de polyols dans cette dernière permet d'obtenir des émulsions transparentes et ceci avec un pourcentage de polyols d'autant plus bas que le taux de fluor dans la phase grasse est élevé.

40 Ces émulsions comportent par ailleurs de bonnes propriétés sensorielles liées à la présence des fluorohydrocarbures : elles sont en effet confortables, très faciles à appliquer et conduisent à la formation d'un film de très faible épaisseur, très doux, très uniforme, répondant aux exigences de protection et de tenue.

Compte tenu de ces propriétés et de la large gamme d'émulsions que l'on peut obtenir selon l'invention, les applications des émulsions selon l'invention dans le domaine cosmétique et dermatologique sont multiples.

45 Ces applications concernent aussi bien des produits blancs que des produits colorés. Ces émulsions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme de lait, de crème de soin pour la peau ou les cheveux, de crème anti-solaire, de crème teintée, de fond de teint, de rouge à lèvres, de mascara ou de fard à joues.

Les émulsions de l'invention ou les compositions cosmétiques préparées avec ces émulsions peuvent donc être utilisées pour le traitement ou le soin de la peau, des cheveux ou des ongles.

50 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples ci-après et qui sont destinés à l'illustrer sans en limiter la portée.

#### Exemples de préparation de tensio-actifs fluorohydrocarbonés.

##### 55 EXAMPLE I

###### 1-(2'-F-hexyléthylthio) 3-(2"-éthylhexyloxy)-2-propanol

En présence de méthylate de sodium :

5 A la température de 25°C, sous agitation et sous courant d'azote, on ajoute à 152 g de 2-F-hexyléthanethiol, 3,6 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,54 meq g<sup>-1</sup>) en une minute.

Le mélange est chauffé à 70°C. On évapore sous vide le méthanol présent dans le milieu.

Le 2-éthylhexylglycidyléther (74,4 g) est ensuite ajouté goutte-à-goutte en une heure. On maintient la température du mélange entre 60 et 70°C au cours de l'addition de l'époxyde.

10 A la fin de l'addition, la température est amenée à 25°C.

Le mélange est neutralisé à l'aide de 20 ml de HCl Normal.

15 Le 1-(2'-F-hexyléthylthio)3-(2"-éthylhexyloxy)2-propanol est séparé par distillation : Eb = 141°C/66,5 Pa.

On obtient 175 g (77%) d'une huile translucide incolore.

Analyse élémentaire :				
	% C	% H	% S	% F
Calculé	40,28	4,80	5,66	43,60
Mesuré	40,37	4,82	5,55	43,74

### EXEMPLE II

#### 1-(2'-F-octyléthylthio)3-butyloxy 2-propanol

20 Selon le mode opératoire décrit à l'exemple 1, on condense en 1 heure 40 g (0,31 mole) d'éther de butyle et de glycidyle sur 147,7 g (0,31 mole) de 2-F-octyléthanethiol, en présence de 2,75 g de solution méthanolique de méthylate de sodium (5,54 meq g<sup>-1</sup>). En fin de réaction, le mélange est neutralisé par 15,5 ml de HCl Normal.

25 Après distillation (138° - 142°C/6,65 Pa), on obtient 153 g de 1-(2'-F-octyléthylthio)3-butyloxy 2-propanol sous forme d'une huile incolore.

Rendement = 80%.

Analyse élémentaire :				
	% C	% H	% S	% F
Calculé	33,45	3,14	5,25	52,92
Mesuré	33,52	3,23	5,14	52,67

### EXEMPLE III

#### 1-(2'-F-hexyl-éthylthio)3-(2'-F-hexyl-éthoxy)-2-propanol

30 A la température de 25°C, sous agitation et sous courant d'azote, on ajoute 1,33 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,65 meq g<sup>-1</sup>) à 57 g de 2-F-hexyl-éthanethiol, en une minute.

35 Le mélange est chauffé à 70°C. On évapore sous vide le méthanol présent dans le milieu.

Le 2-F-hexyl-éthylglycidyléther (63 g-0,15 mole) est ensuite ajouté goutte-à-goutte en une heure. On maintient la température du mélange entre 60 et 70°C au cours de l'addition de l'époxyde.

40 A la fin de l'addition, la température est amenée à 25°C.

Le mélange est neutralisé à l'aide de 7,5 ml de HCl Normal.

45 Le 1-(2'-F-hexyl-éthylthio)3-(2'-F-hexyl-éthoxy)-2-propanol est séparé par distillation : Eb = 170°C/133 Pa.

50 On obtient 85 g (71%) d'une huile translucide incolore.

5

<u>Analyse élémentaire :</u>				
	% C	% H	% S	% F
Calculé	28,51	1,76	4,01	61,72
Mesuré	28,60	1,79	4,32	61,54

10 EXEMPLE IV1-(2'-F-hexyl-éthylthio) 3-octylthio-2-propanol

15 A la température de 25°C, sous courant d'azote, on ajoute 0,61 g d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (environ 30% - 5,65 meq g<sup>-1</sup>) à 10,05 g (0,069 mole) d'octanethiol.

Le mélange est chauffé à 70°C. On évapore sous vide le méthanol présent dans le milieu.

Le 2-F-hexyl-éthylthioglycidyléther (30 g-0,069 mole) est ensuite ajouté goutte-à-goutte en 30 minutes. On maintient la température du mélange entre 60 et 70°C au cours de l'addition de l'époxyde.

20 A la fin de l'addition, la température est amenée à 25°C.

Le mélange est neutralisé à l'aide de 3,5 ml de HCl Normal.

Le 1-(2'-F-hexyl-éthylthio)3-octylthio-2-propanol est séparé par distillation : Eb = 178°C/66,5 Pa.

On obtient 30 g (75%) d'une huile transparente incolore.

25

<u>Analyse élémentaire :</u>				
	% C	% H	% S	% F
Calculé	39,18	4,67	11,01	42,40
Mesuré	39,16	4,65	10,57	42,46

30

**Exemples de préparation d'émulsions.****Exemples 1 à 9 (2, 4, 6, 8 comparatifs)**

35

Des émulsions sont obtenues de la manière suivante :

On solubilise ou on disperse 10,0 g de tensioactif dans 20,0 g de fluorohydrocarbure à une température de 70°C. Puis, on ajoute lentement sous agitation 70,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition, une température minimale de 50°C.

40

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.

On utilise les tensioactifs suivants :

- **Tensioactif hydrocarboné (TAH)** (exemples 4, 8)

Isostearyl diglyceryl succinate vendu sous la dénomination "IMWITOR 780 K" par la Société HULS FRANCE

45

- **Tensioactif siliconé (TAS)** (exemples 1, 3, 5, 7, 9)

Cetyltriméthicone copolyol vendu sous la dénomination d"ABIL EM 90" par la Société GOLDSCHMIDT

- **Tensioactif fluoré (TAF)** (exemples 2, 6)

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>-H décrit dans FR 2 565226.

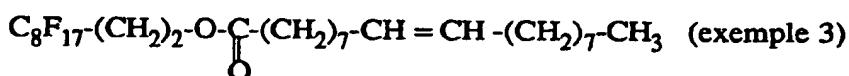
50

On utilise les fluorohydrocarbures suivants :

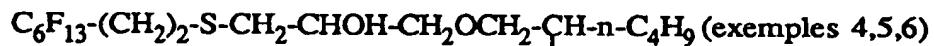
A : C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-CH=CH-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (exemples 1, 2)

B :

55



C :



5

D:  $C_6F_{17}-(CH_2)_2-S-CH_2-CHOH-CH_2O-n-C_4H_9$  (exemple 7)E:  $C_6F_{13}CH=CH_2$  (exemples 8, 9)F:  $C_6F_{13}-(CH_2)_2-S-CH_2-CHOH-CH_2-O(CH_2)_2C_6F_{13}$ G:  $C_6F_{13}-(CH_2)_2-S-CH_2-CHOH-CH_2-S-C_6H_{17}$ 

I:

15



Les émulsions obtenues sont observées et les résultats apparaissent au tableau I ci-après.

20

TABLEAU I

25

30

35

40

45

FLUOROHYDROCARBURE	% F	E X E M P L E S		
		TAH	TAS	TAF
A	27,1		1 +++	2 --
B	31,5		3 +++	
C	33,3	4 -	5 +++	6 --
D	48,5		7 ++	
E	81,3	8 -	9 +	
F	66,7		++	--
G	33,3		+++	
I	33,3		+++	

50

+++ Emulsion très fine à fine, stable

++ Emulsion moyenne, stable

+ Emulsion assez grossière, stable

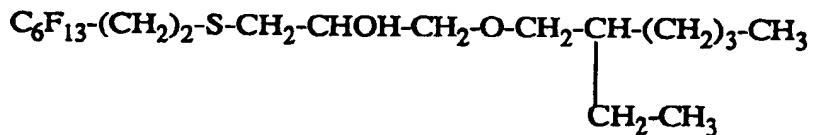
- Emulsion grossière, instable

55

-- Emulsion très instable, décantation rapide en deux phases.

### Exemples 10 à 15 (4, 6, 10, 12, 13, 15 comparatifs)

Les émulsions sont préparées selon le mode opératoire décrit pour les exemples 1 à 9, à partir du 1-(2'-F-hexyléthylthio)-3 -(2"-éthylhexyloxy)- 2-propanol, fluorohydrocarbure C de formule :



On utilise les tensioactifs utilisés pour les exemples 1 à 9 où ils sont désignés par TAH, TAS et TAF. Les émulsions obtenues sont observées et les résultats apparaissent au tableau II ci-après.

TABLEAU II

% TA	% Eau	% Fluorohydrocarbure	TAH	TAS	TAF
40	10	50	(10) -	(11) ++	(12) -
10	70	20	(4) -	(5) +++	(6) -
5	85	10	(13) -	(14) +++	(15) -

où les nombres indiqués entre parenthèses représentent les numéros des exemples.

### **Exemples 16 à 19**

**Des émulsions sont obtenues de la manière suivante :**

On solubilise 3,0 g du tensioactif TAS défini aux exemples précédents dans une solution de 15,0 g du fluoro-hydrocarbure C défini aux exemples 10 à 15 et 15,0 g de chacune des huiles H<sub>1</sub> à H<sub>4</sub> représentées au tableau III ci-après à une température de 60°C.

On ajoute alors lentement, sous agitation, 67,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C. On laisse alors revenir à une température ambiante en maintenant l'agitation.

Les émulsions obtenues sont observées et les résultats apparaissent au tableau III ci-après.

## TABLEAU III

HUILE	EXEMPLE	QUALITE DE L'EMULSION
H1 Huile de Jojoba	16	+++
H2 Isoparaffine hydrogénée	17	+++
H3 Cyclopentadiiméthylsiloxane	18	+++
H4 Perfluorodécaline	19	++

**Example 20**

On solubilise 3,0 g du tensioactif TAS défini ci-dessus dans 30,0 g du fluorohydrocarbure C, à une température de 70°C.

Puis on ajoute lentement sous agitation un mélange de 34,0 g de glycérol avec 33,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir à température ambiante en maintenant l'agitation.

On laisse ensuite revenir à température ambiante. On obtient alors une émulsion transparente.

**Exemple 21**

On solubilise 3,0 g du tensioactif TAS défini ci-dessus dans 30,0 g du fluorohydrocarbure C, à une température de 70°C.

5 Puis on ajoute lentement sous agitation un mélange de 29,1 g d'hexaglycérol vendu sous la dénomination "Polyglycérine 500" par la Société SAKAMOTO YAKUHIN et 37,9 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient alors une émulsion transparente.

10

**Exemple 22**

On solubilise 10,0 g de lauryldiméthicone copolyol vendu sous la dénomination de "Q2-5200" par la Société DOW CORNING dans 20,0 g du fluorohydrocarbure C à une température de 70°C.

15 Puis, on ajoute lentement sous agitation 70,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient alors une émulsion fine et stable.

20

**Exemple 23**

On solubilise 10,0 g de decyldiméthicone copolyol vendu sous la dénomination de "218-1138" par la Société GENERAL ELECTRIC dans 20,0 g du fluorohydrocarbure C.

25 Puis, on ajoute lentement sous agitation 70,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient alors une émulsion fine et stable.

30

**Exemple 24**

On solubilise un mélange de 2,5 g de diméthicone copolyol vendu sous la dénomination "KF 60-17" par la Société SHIN-ETSU CHEMICAL et 2,5 g de TAH dans 25,0 g de fluorohydrocarbure C à une température de 70°C.

35 Puis on ajoute lentement sous agitation 70,0 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient alors une émulsion fine et stable.

40

**Exemple 25**

On solubilise un mélange de 2,5 g de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination de "SILWET L-722" par la Société UNION CARBIDE, et 2,5 g de TAH dans 25 g de fluorohydrocarbure C à une température de 70°C.

45 Puis on ajoute lentement sous agitation 70 g d'eau en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient alors une émulsion fine et stable.

50

55

## Exemple 26: CREME BLANCHE

## CONSTITUANTS

	Phase H	%
5		
10	- 1-(2'-F-Hexylethylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	29,40
15	- Cétyldiméthicone copolyol, vendu sous la dénomination d'"Abil EM 90" par la Sté GOLDS-CHMIDT	3,00
20	- Glycoldistearate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUARDIAN	0,50
25	- Propylparaben.	0,10
	Phase E	
30	- Eau	61,10
	- Sulfate de magnésium	0,70
	- Gycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,20
		100,00

## MODE OPERATOIRE

On pèse ensemble les composés de la phase H que l'on chauffe ensuite à 70°C. Les constituants de la phase E sont aussi pesés ensemble puis chauffés à 80°C.

Après homogénéisation des deux phases, on ajoute lentement la phase E dans la phase H, en agitant à l'aide d'un agiteur du type Moritz à une vitesse de 4.000 tr/mn, et en conservant au cours de l'addition, une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.

On obtient une crème blanche qui se distingue par de bonnes propriétés d'étalement et de pénétration conduisant à la formation d'un film très doux sur la peau.

45

50

55

**Exemple 27 : CREME BLANCHE****CONSTITUANTS**

5	Phase H	%
10	- 1-(2'-F-Hexyléthylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	29,40
	- Laurylméthicone copolyol, vendu sous la dénomination "Q2-5200" par la Société DOW COR-NING	5,00
	- Glycoldistéarate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUAR-DIAN	0,50
15	- Propylparaben	0,10
20	Phase E	
	- Eau	59,10
	- Sulfate de magnésium	0,70
25	- Glycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,20
		100,00

30 Le mode opératoire est le même que celui qui est décrit à l'exemple 26.

**Exemple 28 : CREME BLANCHE****CONSTITUANTS**

35	Phase H	%
40	- 1-(2'-F-Octyléthylthio)3-butyloxy 2-propanol	29,40
	- Céthyldiméthicone copolyol, vendu sous la dénomination d'"ABIL EM 90" par la Société GOL-DSCHMIDT	3,00
	- Glycoldistéarate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUAR-DIAN	0,50
45	- Propylparaben	0,10
50	Phase E	
	- Eau	61,10
	- Sulfate de magnésium	0,70
	- Glycérol	5,00
55	- Méthylparaben	0,20
		100,00

Le mode opératoire est le même que celui décrit dans l'exemple 26.

### Exemple 29 : CREME SOLAIRE

#### 5 CONSTITUANTS

Phase H		%
10	- 1-(2'-F-Hexyléthylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	12,00
15	- Cétyldiméthicone copolyol, vendu sous la dénomination "ABIL EM 90" par la Société GOLDS-CHMIDT	3,00
20	- Glycoldistearate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUARDIAN	0,50
	- Octylméthoxycinnamate, vendu sous la dénomination de "PARSOL MCX" par la Société GI-VAUDAN ROURE	5,00
25	- Propylparaben	0,10
Composé siliconé S		
25	- Cyclopentadiméthylsiloxane	6,40
Phase E		
30	- Eau	67,20
	- Sulfate de magnésium	0,70
35	- Glycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,10
40		100,00

#### MODE OPERATOIRE

45 On pèse ensemble les composés de la phase H que l'on chauffe à 70°C.  
 Après homogénéisation, on la refroidit à 60°C puis on additionne le composé S.  
 Après homogénéisation, on ajoute lentement la phase E préalablement chauffée à 80°C, puis refroidie à 50°C, en agitant à l'aide d'un agitateur type Moritz et en conservant au cours de l'addition à une température minimale de 50°C.  
 On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en maintenant l'agitation.  
 50 On obtient une crème solaire qui se distingue par de bonnes propriétés d'étalement, conduisant à la formation d'un film très protecteur et très doux sur la peau.  
 Dans les exemples suivants où interviennent des pigments, ceux-ci sont définis ci-après, avec leur dénomination :  
 55 **Enrobage siliconé:**

Oxyde de fer jaune : "W1802 COVASIL 3.05"

Oxyde de fer rouge	: "W3801 COVASIC 3.05"
Oxyde de fer noir	: "W9814 COVASIC 3.05"
Dioxyde de titane	: "W877 COVASIC 05"

5 **Enrobage fluoré :**

Oxyde de fer jaune	: "COVAFLUOR"
Oxyde de fer rouge	: "COVAFLUOR"
Oxyde de fer noir	: "COVAFLUOR"
Dioxyde de titane	: "COVAFLUOR"

Les pigments à enrobage sont commercialisés en France par WACKHERR.

**Exemple 30: FOND DE TEINT**15 **CONSTITUANTS**

Phase H		%
20	- 1-(2'-F-Hexylethylthio) 3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	29,40
	- Cetyltrimonium copolyol, vendu sous la dénomination d'"ABIL EM 90" par la Société GOL-DSCHMIDT	3,00
25	- Glycoldistearate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUARDIAN	0,50
	- Propylparaben.	0,10
30	Phase E	
	- Eau	57,20
	- Sulfate de magnésium	0,70
35	- Glycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,10
	Pigments	
40	- Oxyde Fer jaune à enrobage siliconé	0,60
	- oxyde Fer rouge à enrobage siliconé	0,39
	- Oxyde Fer noir à enrobage siliconé	0,11
45	- Dioxyde de titane à enrobage siliconé	2,90
		100,00

50 **MODE OPERATOIRE**

On pèse ensemble les composés de la phase H que l'on chauffe ensuite à 70°C. Les constituants de la phase E sont aussi pesés ensemble puis chauffés à 80°C.

On disperse les pigments dans la phase H en agitant à l'aide d'un agitateur de type Moritz, puis, après homogénéisation, on ajoute lentement la phase E en maintenant l'agitation et en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.

On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en conservant l'agitation.

On obtient un fond de teint beige rosé qui s'étale bien, qui conduit à un maquillage très naturel et très doux,

et qui présente une bonne tenue cosmétique.

**Exemple 31 : FOND DE TEINT**

**5 CONSTITUANTS**

Phase H		%
10	- 1-(2'-F-Hexyléthylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	29,40
	- Cétyldiméthicone copolyol, vendu sous la dénomination d'"ABIL EM 90" par la Société GOL-DSCHMIDT	3,00
15	- Glycoldistearate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUARDIAN	0,50
	- Propylparaben.	0,10
20	Phase E	
	- Eau	57,20
	- Sulfate de magnésium	0,70
25	- Glycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,10
	Pigments	
30	- Oxyde Fer jaune à enrobage fluoré	0,60
	- Oxyde Fer rouge à enrobage fluoré	0,39
	- Oxyde Fer noir à enrobage fluoré	0,11
35	- Dioxyde de titane à enrobage fluoré	2,90
		100,00

40

**MODE OPERATOIRE**

Le mode opératoire est identique à celui de l'exemple 30.

On obtient un fond de teint qui a les mêmes caractéristiques que le précédent.

45

50

55

## Exemple 32 : FOND DE TEINT

Phase H		%
5		
	- 1-(2'-F-Hexyléthylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	12,00
10	- Cetylldimethicone copolyol, vendu sous la dénomination d'"ABIL EM 90" par la Société GOL-DSCHMIDT	3,00
	- Glycoldistéarate + Tristearin, vendu sous la dénomination d'"UNITWIX" par la Société GUARDIAN	0,50
15	- Propylparaben.	0,10
	Composé siliconé S	
	- Cyclopentadimethylsiloxane	11,40
20	Pigments P	
	- Oxyde Fer jaune à enrobage siliconé	0,60
	- oxyde Fer rouge à enrobage siliconé	0,39
25	- Oxyde Fer noir à enrobage siliconé	0,11
	- Dioxyde de titane à enrobage siliconé	2,90
	Phase E	
30	- Eau	63,20
	- Sulfate de magnésium	0,70
35	- Glycérol	5,00
	- Méthylparaben	0,10
40		100,00

## MODE OPERATOIRE

45 On pèse ensemble les composés de la phase H que l'on chauffe à 70°C.  
 Après homogénéisation, on la refroidit à 60°C puis on additionne le composé siliconé S.  
 Les pigments P sont ensuite dispersés dans le mélange H + S. Après homogénéisation, on ajoute lentement la phase E, préalablement chauffée à 80°C puis refroidie à 50°C, en agitant à l'aide d'un agitateur type Moritz et en conservant au cours de l'addition une température minimale de 50°C.  
 50 On laisse ensuite revenir progressivement à température ambiante en conservant l'agitation.  
 On obtient un fond de teint qui a les mêmes caractéristiques que les précédents.

## Exemple 33 : FOND DE TEINT

## CONSTITUANTS

	Phase H	%
5		
10	- 1-(2'-F-Hexyléthylthio)3-(2"-Ethylhexyloxy)-2 Propanol	12,00
15	- Céthylidiméthicone copolyol, vendu sous la dénomination "ABIL WE09" par la Société GOLDS-CHMIDT	3,00
20	- Propylparaben	0,10
25	Composé siliconé S	
30	- Bentone vendu sous la dénomination "SIMAGEL SI-345" par la Société STEARINERIES DU-BOIS	1,00
35	- Cyclopentadiméthylsiloxane	10,90
40	Pigment P	
45	- Oxyde de fer jaune enrobé de téflon (T-9533 de WARNER-JENKINSON)	0,60
50	- Oxyde de fer rouge enrobé de téflon (T-9555 de WARNER-JENKINSON)	0,39
55	- Oxyde de fer noir enrobé de téflon (T-9560 de WARNER-JENKINSON)	0,11
60	- Dioxyde de titane enrobé de téflon (T-9528 de WARNER-JENKINSON)	2,90
65	Phase E	
70	- Eau	62,20
75	- Sulfate de magnésium	0,70
80	- Glycérol	5,00
85	- Méthylparaben	0,10
90		100,00

40 On opère selon le mode opératoire de l'exemple 30.

## Revendications

45 1. Emulsion du type E/H, caractérisée en ce qu'elle comporte une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensioactif siliconé, dans une phase continue comportant au moins un fluorohydrocarbure.

50 2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les fluorohydrocarbures ont la formule (I) :  

$$(R_F)_x - (A)_y - (R_H)_z \quad (I)$$

55 dans laquelle :  
x représente 1, 2 ou 3,  
y représente 0 ou 1,  
z représente 0, 1, 2 ou 3,  
à la condition que y et z ne soient pas simultanément 0, et que lorsque z est 0, x est 2 ou 3,  
RF représente un radical fluoré aliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou être interrompue par des atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre, ou trivalents tels que l'azote et/ou substituée par des atomes d'hydrogène ou d'autres atomes d'halogène, à la condition que, pour deux atomes de carbone du squelette,

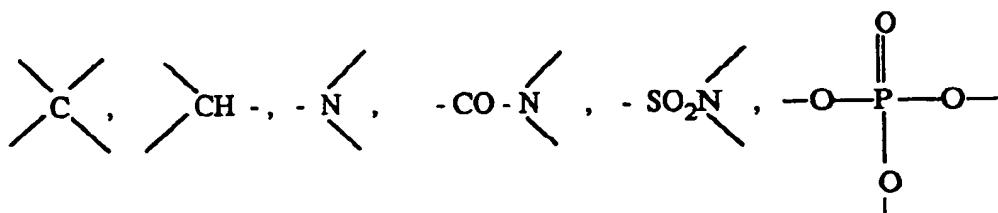
ne soit pas présent plus d'un de ces substituants autres que le fluor,

R<sub>4</sub> représente un radical hydrocarboné aliphatic ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou interrompue par un ou plusieurs atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre ou par un ou plusieurs atomes trivalents comme l'azote,

5

A représente un radical di, tri ou quadrivalent tel que

10



15

les structures cycliques, aliphatiques ou aromatiques ou les insaturations éthyléniques.

20

3. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que le fluorohydrocarbure a pour formule la formule (III) suivante :



où C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH) représente :

25



30

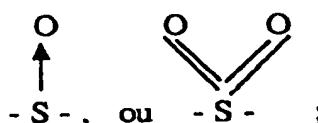
R<sub>1</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>,

R<sub>2</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou un mélange de radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> ou un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ou aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>,

X et Y, identiques ou différents, représentent :

-O-, -S-,

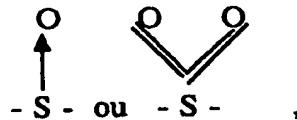
35



40

sous réserve que X et Y ne représentent pas simultanément

45



50

n est compris entre 0 et 4, et

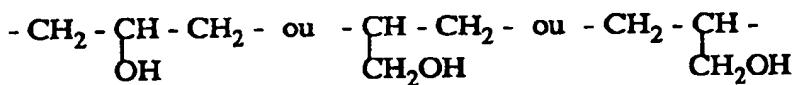
x représente 0 ou 1;

ou la formule (IV) :



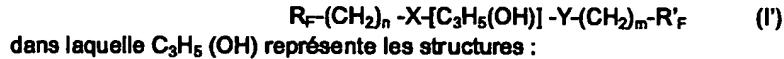
dans laquelle C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH) représente les structures :

55

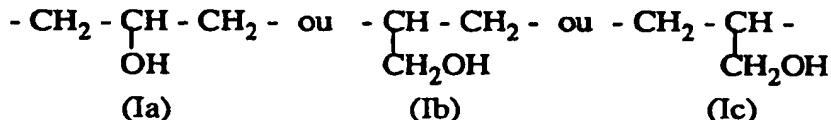


R<sub>F</sub> et R'<sub>F</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;  
 m et n, identiques ou différents, représentent 0, 1, 2, 3 ou 4;  
 X et Y, identiques, sont - O - ou - S -;

ou la formule (I) :



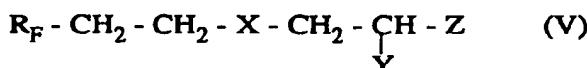
10



15

R<sub>F</sub> et R'<sub>F</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;  
 m et n, identiques ou différents, représentent 0, 1, 2, 3 ou 4 et X est O et Y est S ou X est S et Y est O;  
 ou la formule (V) :

20



25

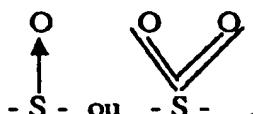
où Y est OH, et  
 Z est

30



- CH<sub>3</sub>, - CH<sub>2</sub>OH, - CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>3</sub>  
 ou bien Y est - CH<sub>2</sub>OH et Z est - O-COCH<sub>3</sub>  
 X représente - O - , - S -,

35



et

R<sub>F</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ;

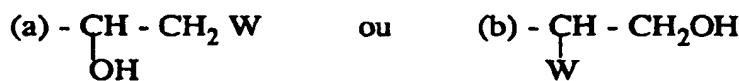
ou la formule (VI) :



où

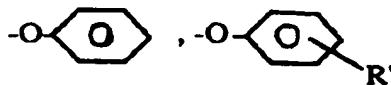
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OW désigne :

50



55

W désignant : -OR, -SR, -COOR,



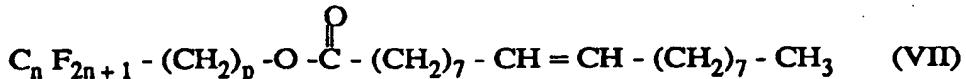
5

R désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifié,

R' désigne -CH<sub>3</sub> ou -OH, en position ortho ou para, et

R<sub>F</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;

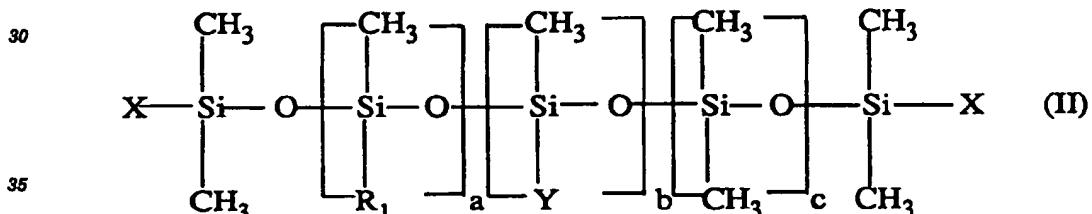
ou la formule (VII) :



dans laquelle n est un nombre entier égal à 6 ou 8 et p est 1 ou 2.

20

4. Emulsion selon la revendication 1 ou 3, caractérisée en ce que les fluorohydrocarbures ont un taux de substitution compris entre 0,5 et 95%, de préférence entre 10 et 80%.
5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la phase continue comporte au moins 50 % en poids de fluorohydrocarbure.
- 25
6. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le tensio-actif siliconé a la formule (II) suivante :



dans laquelle :

X représente CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>-R<sub>2</sub>

Y représente (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>n</sub>-R<sub>2</sub>

R<sub>1</sub> représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>

R<sub>2</sub> représente H, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle ou un radical acétyle,

p = 1 à 5

m = 0 à 50

n = 0 à 30, m et n n'étant pas simultanément 0,

a = 0 à 100

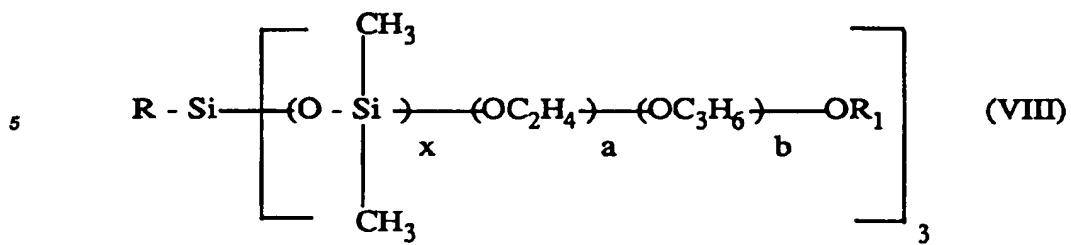
b = 1 à 50

c = 0 à 300,

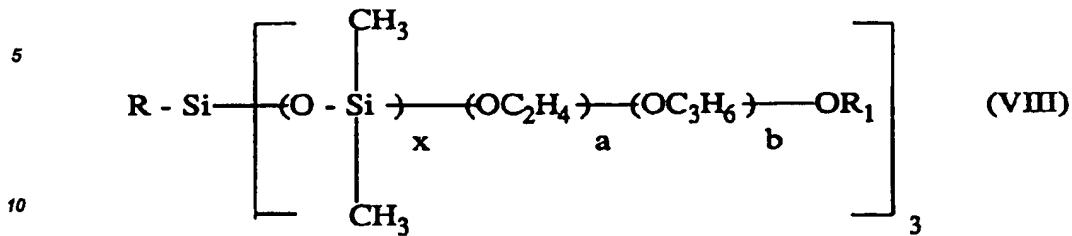
ou la formule suivante :

50

55



ou de formule (VIII) :



15 dans laquelle R et R<sub>1</sub> sont des groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, a et b ont une valeur comprise entre 0 et 200, a et b n'étant pas simultanément nuls, et x a une valeur comprise entre 1 et 100,  
 pour la préparation d'émulsion du type eau dans huile comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif de formule (II) ou (VIII), dans une phase grasse continue comportant au moins un fluorohydrocarbure.

20

25

30

35

40

45

50

55



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)
A	GB-A-2 087 882 (SUN TECH INC) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 12	A61K7/00 A61K7/48 A61K7/06
A	FR-A-2 450 105 (L'OREAL) * le document en entier * ---	1-4,7,9	
D,A	EP-A-0 422 984 (YVES SAINT LAURENT PARFLUMS) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 13	
A	EP-A-0 390 206 (AUSIMONT S R L) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 12	
A	EP-A-0 494 412 (AUSIMONT S P A) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 12	
A	EP-A-0 051 526 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)
A	EP-A-0 158 996 (ADAMANTECH INC.) * le document en entier * ---	1-4,7,9, 12	A61K B01F C07C
A	US-A-3 993 744 (CELLA ET AL.) * le document en entier * ---	1-4,7,9	
A	WO-A-88 06434 (THE GILLETTE CO.) * le document en entier * ---	1-4,7,9	
A	EP-A-0 296 661 (ENIRICERCHE S P A) * le document en entier * ---	1-4,7,9	
		-/-	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			Examinateur Couchuyt, P
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche		
LA HAYE	8 Février 1994		
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : antécédent technologique			
O : divulgation non écrite			
P : document intercalaire			



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 93 40 2555

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)								
Catégorie	Citation du document avec indication, au cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée									
P,A D	WO-A-93 11103 (L'OREAL) & FR A 2684668 * le document en entier * -----	1-4,7,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS)								
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications											
<table border="1"> <tr> <td>Lieu de la recherche</td> <td>Date d'achèvement de la recherche</td> <td>Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>8 Février 1994</td> <td>Couckuyt, P</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	8 Février 1994	Couckuyt, P		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur									
LA HAYE	8 Février 1994	Couckuyt, P									
<table border="1"> <tr> <td colspan="2">CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</td> <td colspan="2"></td> </tr> <tr> <td colspan="2"> X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : avenir-plan technologique  O : divulgation non écrite  P : document intercalaire </td> <td colspan="2"> T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant </td> </tr> </table>				CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS				X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : avenir-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS											
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : avenir-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant									

FORM 1500/01 (02/92) (PC/EN)